

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物および硬化膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いた硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エレクトロニクス分野において、低誘電率の絶縁材料の開発が進んでいる。

。例えば、半導体素子の層間絶縁膜、薄膜トランジスタ（TFT）のゲート

絶縁膜、再配線層の応力緩和層等の形成に最適な材料として、低誘電率の高

分子材料を含む硬化性組成物が提案されている。

[0003] 硬化性組成物から形成された硬化膜の表面には、硬化膜の用途によつては

、撥水性が要求される場合がある。例えば低誘電率の材料でゲート絶縁膜を

形成し、その上に有機半導体層を設ける場合、有機半導体の分子の配向度を

高めて電子移動度を向上させるには、ゲート絶縁膜の表面が撥水性を有する

ことが好ましい。

このような事情を背景として、低誘電率の高分子材料に表面処理剤を配合

して絶縁膜を形成することにより、絶縁膜に撥水性を付与することが行われ

ている。

[0004] 例えば特許文献1には、表面処理剤としてオクタデシルトリクロロシラン

等を配合することが記載され、特許文献2には、含フッ素共重合体を配合す

ることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-5698号公報

特許文献2：国際公開第2011/162001号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載のオクタデシルトリクロロシランは、加水分解性の塩素原子を有する。そのため、オクタデシルトリクロロシランを用いて絶縁膜を形成すると、該塩素原子の作用によりデバイスの配線が腐食するおそれがある。また、該加水分解性の塩素原子と、加水分解により生成する吸水性のシラノール基は、絶縁膜のリーク電流を増大させる。よって、オクタデシルトリクロロシランを用いて形成された絶縁膜は、絶縁性が不十分となりやすい。

一方、特許文献 2 に記載の絶縁膜は含フッ素共重合体を含むため、撥水性だけでなく撥油性を有する。撥油性を有する絶縁膜は、その上に半導体層を蒸着法で形成したり、液晶性高分子半導体層を塗布法で形成したりすることはできる。ところが、撥油性を有する絶縁膜は、レジスト等の有機膜や低分子有機半導体層を形成するための有機溶剤系の塗布液をはじいてしまう。そのため、有機溶剤系の塗布液を用いた方法で、特許文献 2 に記載の絶縁膜の上に、有機膜や低分子有機半導体層を形成することは困難である。

[0007] 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、撥水性を維持しながら、有機溶剤系の塗布液の塗布が可能な親油性を備え、かつ、十分な絶縁性を有する低誘電率の硬化膜が得られる硬化性組成物、該硬化性組成物を用いた硬化膜の製造方法、該硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜を用いた半導体素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の [1] ～ [15] の構成を有する硬化性組成物、塗布用組成物、硬化膜の製造方法、基材および半導体素子を提供する

[1] 架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー (A) と、

2 つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が 140 ～ 3,000 の化合物 (B) と、

炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が 6 ～ 24 のアルキル基と、架橋性官能基とを有し、フッ素原子を有しない数平均分子

量が3,000を超え50,000以下の化合物(C)と、

ラジカル重合開始剤(D)と、

を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[0009] [2] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー(A)が、芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物と、フェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール系化合物と、架橋性官能基と脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基とを含有する芳香族化合物とを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られる、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーある、[1]の硬化性組成物。

[3] 化合物(B)が、多価アルコールのポリ(メタ)アクリレートである、[1]または[2]の硬化性組成物。

[4] 前記化合物(C)が、下記単位(c1)および下記単位(c2)を有する共重合体である、[1]～[3]のいずれかの硬化性組成物。

単位(c1)：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基を有し、フッ素原子および架橋性官能基を有しない単位。

単位(c2)：架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない単位。

[5] 前記単位(c1)が、下式(c1m-1)で表される単量体の重合により形成された単位である、[4]の硬化性組成物。



X：水素原子またはメチル基。

R_n：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基。

[0010] [6] 前記プレポリマー(A)、前記化合物(B)および前記化合物(C)における架橋性官能基が、それぞれ独立に、ビニル(オキシ)基、アリル(オキシ)基、エチニル基および(メタ)アクリロイル(オキシ)基からなる群から選ばれる架橋性官能基である、[1]～[5]のいずれかの硬化性組成物。

〔７〕前記プレポリマー（Ａ）と前記化合物（Ｂ）との合計（１００質量％）中、前記化合物（Ｂ）を１０～８０質量％含む、〔１〕～〔６〕のいずれかの硬化性組成物。

〔８〕前記ラジカル重合開始剤（Ｄ）が、熱重合開始剤（Ｄ１）または光重合開始剤（Ｄ２）である、〔１〕～〔７〕のいずれかの硬化性組成物。

〔９〕前記プレポリマー（Ａ）と前記化合物（Ｂ）との合計（１００質量部）に対して、前記化合物（Ｃ）を０．１～２０質量部含む、〔１〕～〔８〕のいずれかの硬化性組成物。

[0011] 〔１０〕前記〔１〕～〔９〕のいずれかの硬化性組成物と溶剤とを含むことを特徴とする塗布用組成物。

〔１１〕基材上に、〔１０〕の塗布用組成物の膜を形成した後、１回以上の加熱工程を含む工程により硬化性組成物を熱硬化または光硬化させて硬化膜を製造する方法であって、前記加熱工程における加熱温度がすべて２５０℃以下である、硬化膜の製造方法。

[0012] 〔１２〕前記〔１〕～〔９〕のいずれかの硬化性組成物の硬化膜を有する基材。

〔１３〕前記〔１〕～〔９〕のいずれかの硬化性組成物の硬化膜を有する半導体素子。

〔１４〕前記硬化膜を機能膜として有する有機薄膜トランジスタである、〔１３〕の半導体素子。

〔１５〕前記機能膜がゲート絶縁膜である、〔１４〕の半導体素子。

発明の効果

[0013] 本発明の硬化性組成物および硬化膜の製造方法によれば、撥水性を維持しながら、有機溶剤系の塗布液の塗布が可能な親油性を備え、かつ、十分な絶縁性を有する低誘電率の硬化膜を形成できる。

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜は、有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜等の半導体素子の機能膜として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の硬化性組成物から形成された硬化膜を用いた有機薄膜トランジスタの一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において、メタクリロイル基とメタクリロイルオキシ基とを総称してメタクリロイル（オキシ）基という。アクリロイル（オキシ）基、ビニル（オキシ）基およびアリル（オキシ）基も同様である。また、アクリロイル基とメタクリロイル基とを総称して（メタ）アクリロイル基という。（メタ）アクリロイルオキシ基も同様である。さらにこれらすべてを総称して（メタ）アクリロイル（オキシ）基ということもある。

本発明において、硬化性組成物を基材に塗布して得られる膜を「硬化性組成物の膜」という。塗布用組成物を基材に塗布して得られる膜を「塗布用組成物の膜」といい、溶剤を除去することで、硬化性組成物の膜が得られる。硬化性組成物の膜が硬化した膜を「硬化膜」という。

[0016] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）；2つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が140～3,000の化合物（B）；炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基と、架橋性官能基とを有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が3,000を超え50,000以下の化合物（C）；およびラジカル重合開始剤（D）を含有する。

[0017] 本発明において架橋性官能基とは、ラジカルによって重合反応しうる官能基である。本発明においては、外部エネルギーの作用によりラジカル重合開始剤（D）からラジカルが発生し、該ラジカルが架橋性官能基に重合反応を生じさせ、該重合反応により架橋性官能基を有する化合物が重合、架橋、鎖延長等の反応を起こす。本発明における架橋性官能基を有する化合物は、上記のとおり、プレポリマー（A）、化合物（B）、化合物（C）等である。

[0018] 本発明において、外部エネルギーとしては、熱または光が用いられる。これらを併用してもよい。

外部エネルギーとして熱を用いる場合は、ラジカル重合開始剤（D）として熱重合開始剤（D1）を使用する。架橋性官能基の反応温度は、低すぎると架橋性官能基を有する化合物やそれを含む組成物の保存時における安定性が確保できないため、40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上が特に好ましい。該反応温度の上限は、硬化膜の製造で許容される加熱温度の上限以下であり、例えば基材の耐熱温度以下である。架橋性官能基がより低い温度で反応し得るほど、より低温のプロセスに適用できる。例えば架橋性官能基の反応温度が250℃以下であることが好ましく、200℃以下が特に好ましい。

外部エネルギーとして光（化学線）を用いる場合は、ラジカル重合開始剤（D）として光重合開始剤（D2）を使用する。この場合、化学線を照射することにより露光部の硬化性組成物を硬化させる。必要に応じて、露光および／または現像の後に加熱を行ってもよい。

[0019] 本発明における架橋性官能基としては、ラジカルにより重合しうる炭素－炭素不飽和二重結合、ラジカルにより重合しうる炭素－炭素不飽和三重結合、ラジカルにより開環する環、それらを含む基等が挙げられる。

上記不飽和二重結合および不飽和三重結合は、分子鎖の内部に存在してもよく、末端に存在（以下、末端オレフィン型ともいう。）してもよいが、反応性が高いことから末端に存在することが好ましい。分子鎖の内部に存在するとは、シクロオレフィン類のように脂環の一部に存在することも含む。末端オレフィン型の架橋性官能基としては炭素数4以下のアルケニル基と炭素数4以下のアルキニル基が好ましい。

具体的には、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、（メタ）アクリロイル（オキシ）基、トリフルオロビニル（オキシ）基、エチニル基、1-オキソシクロペンター-2,5-ジエン-3-イル基、シアノ基、ジアリールヒドロキシメチル基、シクロブタレン

環、オキシラン環が挙げられる。

[0020] 本発明における架橋性官能基としては、反応性が高く、高い架橋密度の硬化膜が得られやすい点で、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、エチニル基および（メタ）アクリロイル（オキシ）基からなる群から選ばれる架橋性官能基が好ましい。

プレポリマー（A）における架橋性官能基としては、プレポリマー（A）の製造時の反応性が低く、ラジカル重合開始剤（D）の存在下での反応性が良好である点から、ビニル基およびエチニル基が特に好ましい。

化合物（B）における架橋性官能基としては、反応性が高く、入手容易の点で、（メタ）アクリロイル（オキシ）基からなる群から選ばれる架橋性官能基がより好ましく、反応性がより高い点で、アクリロイル（オキシ）基が特に好ましい。

化合物（C）における架橋性官能基としては、他の化合物の架橋性官能基との反応性が高い点で、（メタ）アクリロイル（オキシ）基が特に好ましい。

プレポリマー（A）、化合物（B）および化合物（C）における架橋性官能基としては、それぞれ、1分子に2種以上の架橋性官能基を有していてもよい。また、硬化性組成物中に共存するプレポリマー（A）、化合物（B）および化合物（C）における架橋性官能基は、同一でも異なってもよい。

[0021] （含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A））

本発明における含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）（以下、プレポリマー（A）ともいう。）は、複数の芳香環が単結合または連結基を介して結合しているポリアリーレン構造を有するとともに、フッ素原子を有し、かつ架橋性官能基を有する。硬化性組成物がプレポリマー（A）を含有することにより、硬化膜に低誘電率を付与できる。

プレポリマー（A）の架橋性官能基は、プレポリマー（A）製造時には実質上反応を起こさず、ラジカル重合開始剤（D）の存在下で、外部エネルギー

ーを与えることによりラジカル重合反応を生じ、プレポリマー（A）分子間の架橋または鎖延長を引き起こす。また、化合物（B）や化合物（C）の架橋性官能基とも反応し、これらと一体となって硬化膜を生成すると考えられる。上述のように、プレポリマー（A）における架橋性官能基としては、ビニル基とエチニル基が特に好ましい。

[0022] ポリアリレン構造における連結基は、例えばエーテル結合（ $-O-$ ）、スルフィド結合（ $-S-$ ）、カルボニル基（ $-C(=O)-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）等が挙げられる。プレポリマー（A）のうち、特に、フッ素原子を含む芳香環同士、またはフッ素原子を含む芳香環とフッ素原子を含まない芳香環がエーテル結合（ $-O-$ ）を含む連結基で結合されている構造を有するものを、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーという。本発明におけるプレポリマー（A）は、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーを含むことが好ましく、プレポリマー（A）としては、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーのみであることが特に好ましい。

該エーテル結合を含む連結基の具体例としては、エーテル性酸素原子のみからなるエーテル結合（ $-O-$ ）、炭素鎖中にエーテル性酸素原子を含むアルキレン基等が例示される。

プレポリマー（A）のうちでも、特に、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーは、エーテル性酸素原子を有するため、分子構造が柔軟性を有し、硬化膜の可撓性が良好である点で好ましい。

[0023] プレポリマー（A）はフッ素原子を有する。フッ素原子を有すると、硬化膜の誘電率および誘電損失が低くなりやすいため、絶縁膜を形成する材料として好ましい。絶縁膜の誘電率および誘電損失が低いと、信号伝播速度の遅延を抑制でき、電気特性に優れた素子が得られる。

また、フッ素原子を有すると、硬化膜の吸水率が低くなるため、接合電極およびその周辺の配線部分等における接合状態の変化が抑制できる点、または金属の変質（錆等）が抑制できる点に優れる。素子の信頼性向上という点で効果が大きい。

[0024] プレポリマー（A）の好適な例としては、含フッ素芳香族化合物とフェノール系化合物と架橋性官能基含有芳香族化合物とを炭酸カリウム等の脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られる、含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーが挙げられる。含フッ素芳香族化合物、フェノール系化合物、架橋性官能基含有芳香族化合物はそれぞれ、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。脱ハロゲン化水素反応は公知の方法で実施できる。

[0025] 前記含フッ素芳香族化合物は芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する化合物であり、芳香環の炭素原子に結合した水素原子の全てがフッ素原子に置換されていることが好ましい。好ましい具体例としては、ペルフルオロ（1，3，5-トリフェニルベンゼン）、ペルフルオロビフェニル等が挙げられる。なお、この含フッ素芳香族化合物は、架橋性官能基を有しない化合物である。

前記フェノール系化合物はフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物であり、フェノール性水酸基を3つ以上有するフェノール系化合物が好ましい。また、フェノール系化合物としてフェノール性水酸基を3つ以上有する化合物と2つ有する化合物を併用することも好ましい。フェノール性水酸基は脱ハロゲン化水素反応しうるブロック化されたフェノール性水酸基であってもよい。好ましい具体例としては、1，3，5-トリヒドロキシベンゼン、1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン等が挙げられる。なお、このフェノール系化合物は、架橋性官能基を有しない化合物である。

前記架橋性官能基含有芳香族化合物は、架橋性官能基以外に脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基を有する芳香族化合物であり、その反応性基としてはフェノール性水酸基、ブロック化されたフェノール性水酸基（例えば、アセトキシ基）、フッ素原子が結合した芳香環の炭素原子、塩素原子または臭素原子が結合したアルキル基（例えば、クロルメチル基）の炭素原子等が挙げられる。架橋性官能基含有芳香族化合物の好ましい具体例としては、ペンタフルオロスチレン、アセトキシスチレン、クロルメチルスチレン、ペンタフルオロフェニルアセチレン等が挙げられる。

[0026] 脱ハロゲン化水素反応は溶剤中で行うことが好ましい。該溶剤としては、例えばN，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性の極性溶剤を含有する溶剤が好ましい。極性溶剤には、生成するプレポリマーの溶解性を低下せず、縮合反応に悪影響を及ぼさない範囲で、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ベンゾトリフルオライド、キシレンヘキサフルオライド等が含有されてもよい。これらを含含有することにより、溶剤の極性（誘電率）が変化し、反応速度を制御することが可能である。溶剤は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0027] プレポリマー（A）の数平均分子量（ M_n ）は、1,000～100,000が好ましく、5,000～50,000が特に好ましい。数平均分子量（ M_n ）が上記範囲の下限値以上であると、硬化膜の可撓性が低下しにくく、上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の精製が容易である。

本明細書における数平均分子量（ M_n ）は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定することによって得られるポリスチレン換算分子量である。

[0028] （化合物（B））

本発明における化合物（B）は、2つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が140～3,000の化合物である。硬化性組成物に化合物（B）を含有させることで、より硬度の高い硬化膜が製造できる。化合物（B）は通常常温で液状であり、その場合、化合物（B）が反応性希釈剤として働くことで、硬化前の硬化性組成物の膜のガラス転移温度が下がり、低い温度でもラジカル反応が可能となるため、低温での硬化が可能になると考えられる。また、液状の化合物（B）が溶剤として機能し、硬化性組成物を塗工可能にできる。化合物（B）が低粘度の化合物であるほど、また化合物（B）の配合量が多いほど、硬化性組成物の粘度は低くできる。

化合物（B）の数平均分子量（ M_n ）は、200～3,000が好ましく

、220～2,500がより好ましく、240～2,000が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、沸点が高くなり、硬化性組成物が加熱された際に揮散しにくい。上記範囲の上限値以下であると、化合物（B）の粘度が低く抑えられ、プレポリマー（A）と混合したときに均一な硬化性組成物が得られやすい。

化合物（B）は架橋性官能基を2個以上有するため、分子間を架橋させることができる。化合物（B）は架橋性官能基を2～20個有することが好ましく、2～8個有することが特に好ましい。

[0029] 化合物（B）の架橋性官能基は、フッ素原子を含有せず、上記プレポリマー（A）の架橋性官能基がラジカル重合反応を生じる際に、同時に反応を生じる基が好ましい。

化合物（B）の架橋性官能基は、少なくとも化合物（B）の架橋性官能基同士で反応して架橋または鎖延長を引き起こす。また、プレポリマー（A）や化合物（C）の架橋性官能基と反応し、これらと一体となって硬化膜を生成すると考えられる。

化合物（B）の架橋性官能基としては、（メタ）アクリロイル（オキシ）基、ビニル（オキシ）基およびアリル（オキシ）基が好ましく、（メタ）アクリロイル（オキシ）基がより好ましい。（メタ）アクリロイル（オキシ）基としては、（メタ）アクリロイルオキシ基がより好ましく、アクリロイルオキシ基が特に好ましい。

化合物（B）としては多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートが好ましい。多価アルコールとしては、アルカンポリオール、アルカンポリオールの多量体、ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテルポリオール、二価アルコールと二塩基酸の縮合物であるポリエステルジオールや多価アルコールに環状エステルを開環付加して得られるポリエステルポリオール等のポリエステルポリオールが挙げられる。

[0030] 化合物（B）の具体例としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリウンデシレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノウ

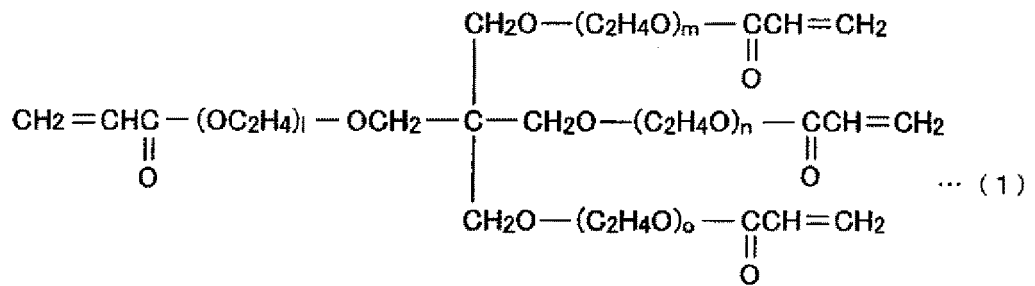
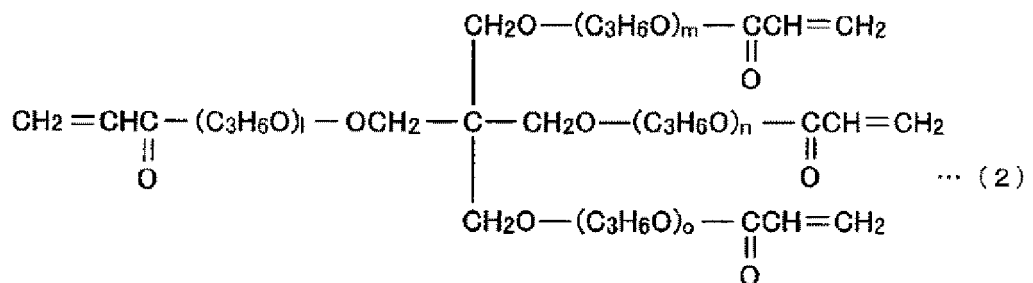
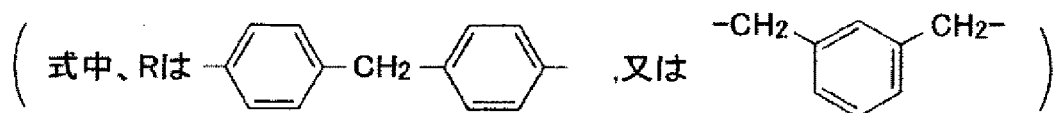
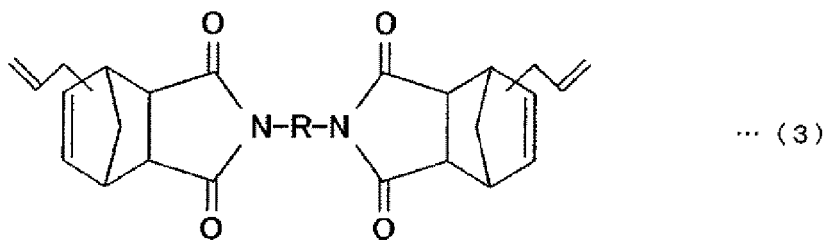
ンデシレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,9-ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、メタクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、下式(1)で表されるエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、下式(2)で表されるプロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールメタクリレート、下式（３）で表される化合物等が挙げられる。

また、ポリエステルアクリレート（二価アルコールと二塩基酸との縮合物の両末端をアクリル酸で修飾した化合物：東亜合成社製、商品名アロニックス（M-6100、M-6200、M-6250、M-6500）；多価アルコールと多塩基酸との縮合物の水酸基末端をアクリル酸で修飾した化合物：東亜合成社製、商品名アロニックス（M-7100、M-7300K、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050））も利用できる。これらは市販品から入手できる。化合物（B）は１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0031]

[化1]

(式中、 $l + m + n + o$ は、4~35)(式中、 $l + m + n + o$ は、約4)

[0032] 化合物 (B) としては、入手容易性と反応性の点から、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリ

レート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートおよび ϵ -カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート（新中村化学工業社製の「 ϵ -カプロラクトン変性トリスー（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート」等）が好ましい。

[0033] 硬化性組成物に含まれる化合物（B）の含有量は、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量%）に対して、10～80質量%が好ましく、15～70質量%がより好ましく、20～60質量%が特に好ましい。化合物（B）の割合が上記範囲の下限值以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。化合物（B）の割合が上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の誘電率が十分に低くなる。

[0034] （化合物（C））

本発明における化合物（C）は、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基（以下、 R_n 基ともいう。）と、架橋性官能基とを有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が3,000を超え50,000以下の化合物である。化合物（C）は架橋性官能基を有するため、プレポリマー（A）や化合物（B）の架橋性官能基と反応し、これらと一体となって硬化膜を形成する。

硬化性組成物に化合物（C）を含有させることにより、硬化膜の表面に撥水性を付与しつつ、該表面を親油性にできる。その理由は以下のように考えている。化合物（C）は上記範囲の分子量でありかつ R_n 基を有することから、基材上の硬化性組成物の膜において、化合物（C）が基材と反対側の表面に移動する。硬化膜の形成時に、化合物（C）は該表面近くで硬化し、硬化膜表面に撥水性と親油性を発現できる。

化合物（C）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0035] 化合物（C）の R_n 基は直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよく、硬化膜の表面に高い撥水性を付与しやすいことから、直鎖状が好ましい。 R_n 基は

$2) {}_2\text{CH}_3) (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_3)_5\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0036] 環状のアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、2, 5-ジメチルシクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、3, 5-ジメチルシクロヘキシル、2-エチルシクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、4-イソプロピルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル、2-プロピルシクロヘキシル、4-プロピルシクロヘキシル、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、4-ブチルシクロヘキシル、4-ペンチルシクロヘキシル、2-シクロヘキシルシクロヘキシル、4-シクロヘキシルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルシクロドデシル、シクロペンタデシル等が挙げられる。

[0037] エーテル性酸素原子を有するアルキル基の具体例としては、 $-(\text{CH}_2\text{CH})$

${}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_3$ ($\alpha = 3 \sim 11$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 5$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 5$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($\alpha = 2 \sim 11$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ($\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 9$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 9$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 8$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 8$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 7$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 7$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 6$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 6$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 5$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 5$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 4$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 4$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 3$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 3$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 2$ の整数)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ ($\alpha = 1 \sim 2$ の整数)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0038] R_n 基の炭素数は 6 ～ 24 であり、7 ～ 20 が好ましく、8 ～ 18 が特に好ましい。 R_n 基の炭素数が上記範囲の下限值以上であると、硬化膜の表面に十分な撥水性を付与できる。上記範囲の上限値以下であると、後述する R_n 基を有する単量体 (c 1 m) と他の単量体とを共重合させて、化合物 (C) を製造する際に、 R_n 基を有する単量体 (c 1 m) と他の単量体との相溶性が良好となる。

[0039] 化合物 (C) の数平均分子量 (M_n) は、3,000を超え50,000以下であり、3,500~45,000が好ましく、4,000~40,000が特に好ましい。数平均分子量 (M_n) が上記範囲の下限値以上であると、硬化膜の形成時において、化合物 (C) が硬化性組成物の膜の表面に充分に移行し、硬化膜の表面に効果的に撥水性を付与できる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物中の溶解性が良好で、欠陥のない硬化性組成物の膜を形成できる。

[0040] 化合物 (C) は、下記単位 (c1) および単位 (c2) を有する共重合体であることが好ましい。

単位 (c1) : 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6~24のアルキル基を有し、フッ素原子および架橋性官能基を有しない単位。

単位 (c2) : 架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない単位。

[0041] 単位 (c1) は、 R_n 基と重合性基 (架橋性官能基と同種の基) とを有する単量体 (c1m) を重合させることにより形成されることが好ましい。または、反応性官能基を有する重合体に、 R_n 基を有する化合物を反応させる各種変性方法によって、 R_n 基を有する単位 (c1) とすることもできる。

単量体 (c1m) の重合により単位 (c1) を形成する場合、単量体 (c1m) の重合性基は重合により失われるため、単位 (c1) は架橋性官能基を有しない。

重合性基は、ビニル (オキシ) 基、アリル (オキシ) 基および (メタ) アクリロイル (オキシ) 基が好ましく、ビニル基または (メタ) アクリロイルオキシ基であることがより好ましく、(メタ) アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

以下、単量体 (c1m) について説明する。

[0042] 単量体 (c1m) は、 R_n 基を有するモノオール、 R_n 基を有するモノエポキシド、 R_n 基を有するモノカルボン酸および R_n 基を有するモノスルホン酸等の誘導体 (重合性基を有する誘導体) が好ましく、 R_n 基を有するモ

ノオールの誘導体が特に好ましい。

R_n基を有するモノオールとしては、HO-R_nで表されるモノオールが好ましい。

[0043] 単量体 (c 1 m) としては、R_n基と上記重合性基とが単結合または2価の有機基で連結された化合物が特に好ましい。

R_n基と重合性基とが単結合で連結されている場合、重合性基は、結合末端に酸素原子を有する重合性基であり、その酸素原子はエーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等である。この酸素原子は、R_n基を有するモノオールに由来する酸素原子である。R_n基と重合性基とが単結合で連結されている場合、重合性基は(メタ)アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

[0044] R_n基と重合性基とが2価の有機基で連結されている場合、有機基は、R_n基側の結合末端に酸素原子を有する2価の有機基である。その酸素原子はエーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等である。この酸素原子はR_n基を有するモノオールに由来する酸素原子である。2価の有機基である場合、その炭素数は25以下が好ましく、芳香環を1個有する場合は12以下、2個有する場合18以下、芳香環を有しない場合は6以下が好ましい。

[0045] 単量体 (c 1 m) としては、R_n基と重合性基である(メタ)アクリロイルオキシ基とが単結合で連結された下式 (c 1 m - 1) で表される単量体が特に好ましい。



X：水素原子またはメチル基。

R_n：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基。

[0046] 単量体 (c 1 m - 1) の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0047] 上記以外の単量体 (c 1 m) としては、R n 基を有するモノエポキシドと (メタ) アクリル酸との反応生成物、R n 基を有するモノカルボン酸とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとの反応生成物、R n 基を有するモノスルホン酸とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとの反応生成物等であってもよい。例えば、アルキル基とグリシジル基を有する化合物と (メタ) アクリル酸との反応により、ヒドロキシアルキル基と (メタ) アクリロイルオキシ基が結合した化合物が得られる。

[0048] 化合物 (C) における単位 (c 1) の割合は、10～90質量%が好ましく、15～90質量%がより好ましく、20～90質量%が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、硬化膜の表面が撥水性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物が溶剤に溶けやすい。

なお、化合物 (C) の合成に使用される化合物 (100質量%) のうちの、単位 (c 1) を与える単量体 (c 1) の割合 (仕込み比) も、上記割合と同様である。

[0049] 単位 (c 2) は架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない。単位 (c 2) における架橋性官能基の数は1個が好ましい。単位 (c 2) における架橋性官能基としては、特に (メタ) アクリロイル基または (メタ) アクリロイルオキシ基が好ましい。上述のように、硬化性組成物中に共存する、化合物 (B) の架橋性官能基と、化合物 (C) の架橋性官能基とは、互いに同じであってもよく異なってもよい。

単位 (c 2) は、通常、重合性基を有する単量体の重合と、これにより得られた重合体への架橋性官能基の導入により製造される。単量体が有していた重合性基は重合により失われるため、単位 (c 2) の架橋性官能基は、重合体の形成後に導入される。

[0050] 該方法は公知の方法を適宜用いることができる。具体的には、反応性官能基と重合性基とを有する単量体 (以下、単量体 (c 4 m) ともいう。) を共

重合させて反応性官能基を有する共重合体を製造し、得られた共重合体の反応性官能基と反応して結合する第2の反応性官能基と、架橋性官能基を有する化合物（以下、化合物（c 2 c）ともいう。）とを反応させて化合物（C）を製造する方法である。この場合、単位（c 2）は、単量体（c 4 m）の重合により形成された単位（c 4）と化合物（c 2 c）との結合によって生じる単位である。

具体的には、例えば以下の方法が例示できる。

（i）単量体（c 4 m）として水酸基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として架橋性官能基を有する酸無水物を反応させる方法。

（i i）単量体（c 4 m）として水酸基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）としてイソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（i i i）単量体（c 4 m）として水酸基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（i v）単量体（c 4 m）として重合性基を有する酸無水物を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として水酸基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（v）単量体（c 4 m）としてカルボキシ基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合させて得られた共重合体に、化合物（c 2 c）としてエポキシ基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（v i）単量体（c 4 m）としてエポキシ基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）としてカルボキシ基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

このように単位（c 4）を有する共重合体に化合物（c 2 c）を反応させる場合、共重合体の反応性官能基の実質的に全てに反応させてもよく、共重合体の反応性官能基の一部に反応させてもよい。後者の場合、得られた化合

物 (C) は、単量体 (c 4 m) の重合により形成された単位 (c 4) を有する。硬化性組成物に使用する化合物 (C) は、この単位 (c 4) を有していてもよい。また、単位 (c 4) の反応性官能基が硬化性組成物に好ましくない影響を与えるおそれがある場合は、単位 (c 4) の反応性官能基に、共重合体の反応性官能基と反応して結合する第 2 の反応性官能基を有しかつ架橋性官能基を有しない化合物を反応させて、反応性官能基を不活性な基に変換することもできる。

なお、この化合物 (C) に残存した単位 (c 4) およびそれに由来する上記不活性な基を有する単位は、後述の任意の単位 (c 3) とみなすものとする。

[0051] 前記 (i)、(i i)、(i i i) の水酸基と重合性基とを有する単量体および (i v) の水酸基と架橋性官能基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

前記 (i) の架橋性官能基を有する酸無水物および (i v) の重合性基を有する酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸等が挙げられる。

前記 (i i) のイソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

前記 (i i i) の塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリロイルクロライド、3-ブテノイルクロライドが挙げられる。

前記 (v) のカルボキシ基と重合性基とを有する単量体および (v i) のカルボキシ基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

前記 (v) のエポキシ基と架橋性官能基を有する化合物および (v i) の

エポキシ基と重合性基とを有する単量体の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートが挙げられる。

[0052] 単位（c 2）としては、上記（i i）の方法で形成される単位および上記（i i i）の方法で形成される単位が好ましく、プレポリマー（A）との反応性が良好であることから、前記（i i）の方法で形成される単位がより好ましい。なかでも、水酸基と重合性基とを有する単量体として、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを共重合させて得られた共重合体に、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させて形成された単位が特に好ましい。

[0053] 化合物（C）における単位（c 2）の割合は、1～90質量%が好ましく、1～80質量%がより好ましく、5～80質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、プレポリマー（A）や化合物（B）との反応が良好になり、上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の表面が撥水性に優れる。

なお、化合物（C）の合成に使用される化合物（100質量%）のうちの、単位（c 2）を与える単量体（c 4 m）および化合物（c 2 c）の合計の割合（仕込み比）も上記割合と同様である。

[0054] 化合物（C）が共重合体である場合、撥水性の向上効果を損なわない範囲で、必要に応じて、単位（c 1）および単位（c 2）以外の他の単位（c 3）を有していてもよい。上述のように、化合物（C）が単位（c 4）または単位（c 4）に由来し、かつ架橋性官能基を有しない単位を有する場合は、それらの単位は単位（c 3）である。

[0055] 単位（c 3）は、単量体（c 3 m）を重合させることにより化合物（C）に導入することが好ましい。また、反応性官能基を有する化合物（C）に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、重合体に導入することも好ましい。

単量体（c 3 m）としては、上記単量体（c 4 m）以外に、炭化水素系オ

レフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類が挙げられる。これらの化合物には、官能基が含まれていてもよく、官能基としては、例えば、水酸基、カルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] 単位（c 3）を与える単量体（c 3 m）の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、3-メチルブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチル-*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、（1，1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-（1，1-ジメチル-3-オキソブチル）（メタ）アクリルアミド、*N*-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*-ビス（メトキシメチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。入手容易の点から、アクリル酸、メタクリル酸、シクロヘキシル（メタ）アクリレートおよびイソボルニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0057] 化合物（C）における単位（c 3）の割合は70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。下限は0質量%が好ましい。単位（c 3）の割合が上記であると、硬化膜の表面にお

ける撥水性や硬化性組成物の硬化性が良好である。

なお、化合物（C）の合成に使用される全単量体（100質量%）のうちの、単位（c3）を与える単量体（c3）の割合（仕込み比）も上記割合と同様である。

[0058] 化合物（C）における単位は、以下の組み合わせが好ましい。

単位（c1）としての単位（c1m-1）と、単位（c2）としての上記（ii）の方法で形成される単位との組み合わせ。

[0059] 化合物（C）における単位の好ましい質量比率は、単位（c1）：単位（c2）：単位（c3）=10～90：1～90：0～70が好ましく、15～90：1～80：0～50がより好ましく、20～90：5～80：0～20が特に好ましい。

[0060] 化合物（C）の合成は溶剤中で行うことが好ましい。溶剤としては、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のセルソルブ類；2-（2-メトキシエトキシ）エタノール、2-（2-エトキシエトキシ）エタノール、2-（2-ブトキシエトキシ）エタノール等のカルビトール類；メチルアセテート、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、エチルラクテート、n-ブチルラクテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエーテル類；が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] また、重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤としては公知の有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物、無機過酸化物は、還元剤と組み合わせて、レドックス系触媒として使用するこ

ともできる。これらの重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルー α -クミルパーオキシド等が挙げられる。

無機過酸化物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過炭酸塩等が挙げられる。

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。

[0062] 必要に応じて、メルカプタン類、ハロゲン化アルキル類等の連鎖移動剤を用いることが好ましい。

メルカプタン類としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。ハロゲン化アルキル類としては、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

必要に応じて公知の重合禁止剤を配合してもよい。重合禁止剤の例としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールが挙げられる。

[0063] 得られた共重合体を変性する場合も上記と同様の溶剤を使用できる。ただし、化合物(c 2 c)と反応する溶剤は使用できない。上記共重合体の製造を溶剤中で行い、引き続き化合物(c 2 c)を添加して反応させ、化合物(C)を得ることができる。

また、触媒や中和剤の存在下に変性を行うこともできる。例えば、水酸基を有する共重合体に、イソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる場合、触媒として錫化合物等を用いることができる。錫化合物とし

ては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ（マレイン酸モノエステル）、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジ（マレイン酸モノエステル）、ジブチル錫ジアセテート等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0064] 水酸基を有する共重合体に、塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる場合、塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、テトラメチル尿素等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 硬化性組成物に含まれる化合物（C）の含有量は、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.2～15質量部が特に好ましい。化合物（C）の含有量が上記範囲の下限値以上であると、硬化膜が撥水性に優れる。上記範囲の上限値以下であると、均質な硬化膜が得られる。

[0066] （ラジカル重合開始剤（D））

＜熱重合開始剤（D1）＞

熱重合開始剤（D1）は、公知のものを使用できる。具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジクミル等が挙げられる。分解温度の点で、アゾビスイソブチロニトリルおよび過酸化ベンゾイルが好ましい。

熱重合開始剤（D1）は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

硬化性組成物における熱重合開始剤（D1）の含有量は、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、1～20質量部が好ましく、5～15質量部が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の貯蔵安定性が良好になる。

[0067] <光重合開始剤 (D2)>

光重合開始剤 (D2) は、光硬化性組成物において公知のものを使用できる。具体例としては、1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)] (例えば、製品名: IRGACURE OXE01)、エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-カルバゾール-3-イル]-1-(*o*-アセチルオキシム) (例えば、製品名: IRGACURE OXE02) 等のオキシムエステル誘導体; IRGACURE 369 (製品名)、IRGACURE 907 (製品名) 等の α -アミノアルキルフェノン系化合物; DAROCUR TPO (製品名) 等 (いずれもチバスペシャリティーケミカルズ社製) のアシルホスフィンオキサイド系化合物等が挙げられる。発生するラジカルの反応性の点で、IRGACURE OXE01およびIRGACURE OXE02が好ましい。

光重合開始剤 (D2) は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

硬化性組成物における光重合開始剤 (D2) の含有量は、プレポリマー (A) と化合物 (B) との合計量 (100質量部) に対して、1~20質量部が好ましく、3~15質量部が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の貯蔵安定性が良好になる。

[0068] (添加剤)

硬化性組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合防止剤等の安定剤類; レベリング剤、消泡剤、沈殿防止剤、分散剤等の界面活性剤類; 可塑剤; 増粘剤等のコーティング分野で周知の各種添加剤の中から選択される添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

また硬化膜が、例えば層間絶縁膜等、製造工程途中で除去されずに最終製品において機能する部材として残る材料 (以下、直材ともいう。) である場

合に、硬化性組成物に、シランカップリング剤等の接着性向上剤を添加してもよい。硬化性組成物に接着性向上剤を含有させると、該硬化性組成物の硬化膜と、これに隣接する層との接着性が向上するため好ましい。なお、該隣接する層に予め接着性向上剤を塗布する方法でも接着性を向上させることができる。

[0069] 硬化性組成物における添加剤の含有量は、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、0.0001～30質量部が好ましく、0.0001～20質量部がより好ましく、0.0001～10質量部が特に好ましい。

[0070] （好ましい組み合わせ）

本発明の硬化性組成物としては、以下の組み合わせが好ましい。

プレポリマー（A）：ペルフルオロビフェニル、1，3，5-トリヒドロキシベンゼンおよびペンタフルオロフェニルアセチレンを脱ハロゲン化水素反応させて得られる含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー；ペルフルオロビフェニル、1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンおよびペンタフルオロスチレンを脱ハロゲン化水素反応させて得られる含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー；ペルフルオロビフェニル、1，3，5-トリヒドロキシベンゼンおよびアセトキシスチレンを脱ハロゲン化水素反応させて得られる含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー；のうちの1種以上であって、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、40～90質量部、

化合物（B）：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリシクロデカンジメタノールジアクリレートからなる群から選ばれる1種以上であって、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、10～80質量部、

化合物（C）：単位（c1）を与える R_n 基を有する単量体（c1m）として単量体（c1m-1）と、単量体（c4m）として2-ヒドロキシエチ

ル（メタ）アクリレートとを共重合させて得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させて得られた共重合体であって、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、0.1～20質量部、

熱重合開始剤（D1）または光重合開始剤（D2）：過酸化ベンゾイルおよび2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルからなる群から選ばれる1種以上の熱重合開始剤（D1）または1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)] およびエタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(o-アセチルオキシム) からなる群から選ばれる1種以上の光重合開始剤（D2）であって、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、3～10質量部、からなる硬化性組成物。

[0071] 本発明の硬化性組成物は、上述の硬化性組成物に含まれる全ての成分を混合することにより製造される。混合する温度は室温（20～25℃）が好ましい。

[0072] [塗布用組成物]

本発明の塗布用組成物は、前記硬化性組成物と溶剤とを含む。溶剤を含むことで、基材への十分な塗工が可能になる。

塗布用組成物を基材上に塗布し、溶剤を除去することにより、本発明の硬化性組成物の膜が形成される。通常、溶剤の除去は塗布用組成物の膜から溶剤を蒸発させることによって行う。したがって、溶剤の沸点は、硬化性組成物を構成する各成分よりも低沸点であることが好ましい。硬化性組成物の成分のうち、最も低沸点の成分は、通常、化合物（B）であるので、溶剤としては、化合物（B）よりも低沸点の溶剤を使用することが好ましい。逆に、化合物（B）としては、常用される溶剤よりも十分に高い沸点を有する化合物を使用することが好ましい。

なお、前記本発明の硬化性組成物がそれ自体で充分低粘度の液状組成物で

ある場合は、溶剤を含まない本発明の硬化性組成物自体を塗布に使用することができる。

[0073] 溶剤は公知のものを使用できる。具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAともいう。）、メシチレン、N，N－ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。なかでも、PGMEAおよびシクロヘキサノンからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

溶剤は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0074] 塗布用組成物における溶剤の含有量は、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（１００質量部）に対して、１００～５，０００質量部が好ましく、１００～３，０００質量部が特に好ましい。

[0075] 本発明の塗布用組成物の好ましい組み合わせは、上述した硬化性組成物の好ましい組み合わせに、プレポリマー（A）と化合物（B）との合計量（１００質量部）に対して、１００～３，０００質量部となる量の溶剤を配合した塗布用組成物である。

[0076] [硬化膜の製造方法]

硬化膜は、基材上に上記硬化性組成物の膜を形成し、硬化させる方法で製造される。「基材上に硬化性組成物の膜を形成する」とは、基材上に直接硬化性組成物の膜を形成する形態、および基材上に任意の層が形成され、その上に硬化性組成物の膜を形成する形態の両方を含む。また、塗布用組成物を使用する場合は、基材上に塗布用組成物の膜を形成した後、溶剤を除去して硬化性組成物の膜とする形態を含む。さらに、前記本発明の硬化性樹脂組成物が溶剤を含まない液状の硬化性組成物の場合は、その硬化性組成物を塗布して硬化性組成物の膜とする形態も含む。

硬化膜の厚さは特に限定されず、用途に応じて適宜設定できる。例えば０．１～１００μm程度が好ましく、０．２～５０μmが特に好ましい。

[0077] 基材上に直接硬化性組成物の膜を形成する方法、または、基材上に塗布用組成物の膜を形成する方法は、公知のコーティング方法で行うことができる

。例えば、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ダイコート法、バーコート法、ドクターコート法、押し出しコート法、スキャンコート法、刷毛塗り法、ポッティング法、インクジェット、印刷等が挙げられる。膜厚の均一性の点から、スピンコート法またはスキャンコート法が好ましい。

[0078] 硬化を熱硬化で行う場合は、基材上に硬化性組成物の膜を形成し、加熱（キュア工程）を行うことによって硬化膜を得る。キュア工程の前に加熱（プリベーク）を行ってもよい。

硬化を光硬化で行う場合は、基材上に硬化性組成物の膜を形成し、必要に応じて加熱（プリベーク）を行い、光を照射（露光）した後、必要に応じて加熱（キュア工程）を行うことによって硬化膜を得る。コストの点から、基材上に硬化性組成物の膜を形成し、光を照射（露光）することによって硬化膜を得る方法が好ましい。前記塗布用組成物を使用し、基材上に塗布用組成物の膜を形成し、次に、加熱（プリベーク）により溶剤を除去して硬化性組成物の膜を形成し、次に光を照射（露光）することによって硬化膜を得る方法がより好ましい。なお、該露光時にフォトマスクを用いてもよい。

照射する光は、硬化性組成物に含まれる光重合開始剤（D2）が感度を有する波長の光であればよく、特に限定されない。通常、硬化に使用する光は紫外線であるが、これに限定されない。

フォトリソグラフィによる微細加工を行う場合は、光を選択的に照射（露光）することにより、照射した部分（露光部）が硬化する。したがって露光後に現像（未露光部を溶剤に溶解ないし分散させて除去する工程）を行って、未露光部を除去し、硬化部の残存溶剤を取り除くことによって微細加工された硬化膜が得られる。必要に応じて現像後に加熱（キュア工程）を行ってもよい。この場合は該加熱（キュア工程）で残存溶剤を取り除くことができる。また露光後かつ現像前に必要に応じて加熱工程（露光後ベーク）を行ってもよい。

[0079] 本発明では、硬化膜の硬化を、加熱温度が250℃以下の低温で行うこと

ができる。この場合、例えばプリベークおよび／または露光後ベークと、キュア工程とを行う場合等、2回以上加熱を行う場合は、それぞれの加熱温度をいずれも250℃以下とする。基材の耐熱温度が250℃より低い場合は、加熱温度を基材の耐熱温度以下とする。

本発明において、加熱温度が250℃以下とは、加熱に供される物品の温度が250℃を超えないことを意味する。実質的には、ホットプレートやオーブン等の加熱装置の設定温度を250℃以下とすればよい。

[0080] 硬化膜の製造方法において、プリベークは、塗布用組成物を使用した場合に溶剤を除去する目的で行われ、比較的低い加熱温度で行われる。プリベークにおける加熱温度は、特に限定されないが、例えば40～100℃が好ましい。

キュア工程および露光後ベークは、さらに膜を硬化させる目的で行われ、比較的高い加熱温度で行われる。キュア工程および露光後ベークにおける加熱温度は80℃以上が好ましく、100℃以上が特に好ましい。これより低温であると、キュア工程または露光後ベークを行うことによる効果が不充分となりやすい。また後述の実施例にも示されるように、本発明の硬化性組成物は、キュア工程および露光後ベークの加熱温度が100～150℃であっても、耐溶剤性が良好な硬化膜が得られる。加熱温度が低いほど基材のダメージが少ない点で好ましい。

したがって、硬化膜の製造における加熱は、好ましくは加熱温度が200℃以下とされる。2回以上加熱を行う場合は、それぞれの加熱温度をいずれも200℃以下とする。基材の耐熱温度が200℃より低い場合は、加熱温度を基材の耐熱温度以下とする。実質的には、ホットプレートやオーブン等の加熱装置の設定温度を200℃以下とすればよい。

[0081] 硬化膜の製造は、塗布用組成物を用い、硬化膜を形成する全ての加熱における温度を250℃以下とすることが好ましい。また、光硬化させる場合であっても、溶剤除去等のために加熱が必要であり、その場合の加熱温度が250℃以下であることが好ましい。したがって、硬化膜の製造方法は、基材

上に塗布用組成物の膜を形成した後、1回以上の加熱により硬化性組成物を熱硬化または光硬化させて硬化膜を製造する方法が好ましく、加熱温度がすべて250℃以下であることが好ましい。

[0082] 本発明に用いる基材としては、プラスチック、ガラス、シリコン等が挙げられる。例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド等のプラスチックを用いると、機械的な柔軟性に優れるので好ましい。

[0083] [半導体素子]

本発明の硬化性組成物の硬化膜は、半導体素子の製造に好適に用いることができる。

すなわち、基材上に本発明の硬化性組成物を含む塗布用組成物の膜を形成した後、1回以上の加熱により、硬化性組成物を熱硬化または光硬化させて硬化膜を製造する方法で、半導体素子を好適に製造することができる。塗布用組成物の膜を形成した後の最初の加熱は通常溶剤を除去する工程である。

図1は、半導体素子の一例である有機薄膜トランジスタの一形態例を説明するための図であって、素子構造の断面を模式的に示した図である。図1の有機薄膜トランジスタは、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜をゲート絶縁膜として有する。

本例の有機薄膜トランジスタは、基材1上にゲート電極2、ゲート絶縁膜3、有機半導体層4をこの順に形成し、さらにその上にソース電極5、ドレイン電極6を形成したものである。

なお、有機薄膜トランジスタの素子構造は様々な種類があり、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られるゲート絶縁膜を備えたものであれば特に制限されない。

[0084] 図中符号1は基材を示す。好ましい材質としては、上述した基材として好ましい材質と同様である。

[0085] ゲート電極2、ソース電極5、およびドレイン電極6は導電体によって形成される。これらの電極に用いる導電体は特に制限はないが、例えば、シリ

コン、ドーピングを行ったシリコン、白金、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛、カーボンブラック、フラーレン類、カーボンナノチューブ、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリスチレンスルホン酸、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフルオレン等が好ましい。これらの電極材料は1種類で用いても複数の材料を組み合わせで用いてもよい。またゲート電極2、ソース電極5およびドレイン電極6の材質は、互いに同じでも異なってもよい。

電極の形成方法は、特に制限はないが、例えば、スパッタ、真空蒸着、スピンコート、スプレーコート、印刷、インクジェット等を利用することが可能である。

[0086] 有機半導体層4の材料としては、種々の低分子化合物、オリゴマー、ポリマーを用いることができ、特に制限はない。低分子化合物としては、例えば、ペンタセン、ルブレン、フタロシアニン、ペリレン、フラーレンまたはこれらの誘導体等を用いることができる。

オリゴマーとしては、例えば、オリゴチオフェンまたはその誘導体等を用いることができる。

ポリマーとしては、例えば、ポリ-p-フェニレンビニレン（PPV）、ポリフルオレン、フルオレン-ベンゾチアジアゾール共重合体、フルオレン-トリフェニルアミン共重合体、フルオレン-ジチオフェン共重合体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはこれらの誘導体等を用いることができる。

有機半導体層4の形成方法には特に制限はないが、本発明の硬化性組成物の硬化膜の表面は、硬化性組成物が化合物（C）を含有することに基き、撥水性かつ親油性を有する。そのため、該硬化膜は、有機半導体層4の材料を含有する有機溶剤系の塗布液をはじかない。よって、本発明の硬化性組成物の硬化膜には、有機溶剤系の塗布液を塗布する方法で、有機半導体層4を形成する方法が適している。

また、有機半導体層 4 の形成方法として、有機半導体の前駆体からなる層を上述のような塗布液を塗布する方法等で形成し、その後、光や熱を加えることで該前駆体を有機半導体に変換する方法を用いてもよい。このように変換可能な前駆体材料として、例えばシリルエチン置換ペンタセンやテトラビシクロポルフィリン誘導体が挙げられる。これらの材料は、加熱によりペンタセンやテトラベンゾポルフィリン誘導体に変換できるため、有機半導体層の前駆体材料として利用できる。

有機半導体層 4 の膜厚は、特に限定はないが、 $5\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0087] ゲート絶縁膜 3 は、本発明の硬化性組成物を用い、上述した〔硬化膜の製造方法〕により形成することができる。熱や光で硬化させた硬化膜からなるゲート絶縁膜 3 の膜厚は、特に限定されないが、ゲート電極 2 が存在しない部分での厚さ t が $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。ゲート絶縁膜 3 の膜厚が小さすぎると、ゲート電極 2 とソース電極 5 との間に漏れ電流が生じやすく、大きすぎると、駆動電圧が上昇する傾向がある。

[0088] こうして得られる有機薄膜トランジスタは、本発明の硬化性組成物を用いてゲート絶縁膜 3 を形成することによりリーク電流が低減される。ゲート絶縁膜 3 の薄膜化が可能となるため、素子の小型化が実現でき、また、トランジスタの駆動電圧を下げる事が出来るので好ましい。

[0089] また、本例の有機薄膜トランジスタは、ゲート絶縁膜 3 の表面が良好な撥水性を有するため、その上に設けられた有機半導体層 4 中の分子が配向しやすい、キャリアのトップサイトとなる極性基が表面に存在しにくい、空気中の水分等が吸着されにくい等の効果が得られる。したがって、有機薄膜トランジスタにおける電子移動度が高くなり、安定性および信頼性が向上する。また、本例の有機薄膜トランジスタは、ゲート絶縁膜 3 の表面が良好な親油性を有するため、上述のとおり、有機半導体層 4 の材料または有機半導体層

4の前駆体の材料を含有する有機溶剤系の塗布液をゲート絶縁膜3の表面に塗布する方法を経て、有機半導体層4を好適に形成できる。

実施例

[0090] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。評価方法は以下の通りである。

(接触角)

硬化膜の表面における接触角の測定は、接触角計（協和界面科学社製、製品名：CA-A）を用い、25℃の条件下、液滴法で行った。撥水性評価の場合には、硬化膜上に、約1μLの水を滴下して接触角を測定し、撥油性評価の場合には約1μLのPGMEAを滴下して接触角を測定した。

(比誘電率)

比誘電率の測定は、水銀プローバー（SSM社製、製品名：SSM-495）を用いて、CV測定を行うことにより、1MHzの比誘電率を求めた。

(塗布性)

硬化膜の表面への塗布性について、硬化膜を形成後に、塗布性評価用液をスピコートにより塗布し、硬化膜の表面に塗布性評価用液が親和し、塗布が可能であったものを○（良好）、硬化膜の表面に塗布性評価用液がはじかれてしまい、塗布できなかったものを×（不良）とした。塗布性評価用液としては、ノボラック樹脂系レジストであるOFPR-800LB-130（東京応化工業社製）を用いた。

[0091] [含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）の合成]

略号は以下の化合物を指す。

DMAc：N，N-ジメチルアセトアミド。

PFB：ペルフルオロビフェニル。

[0092] (合成例1：プレポリマー（A1）の合成)

DMAc（6，620g）溶剤中で、PFB（450g）とペンタフルオロフェニルアセチレン（155g）と1，3，5-トリヒドロキシベンゼン（130g）とを、粉末状のモレキュラーシーブス4A（600g）と炭酸

ナトリウム（600 g）の存在下に、60℃で45時間反応させることでプレポリマー（A1）を合成した。得られたプレポリマー（A1）のDMAc溶液を塩酸水溶液（3.5質量％水溶液）に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状のプレポリマー（A1）を620 g得た。プレポリマー（A1）の数平均分子量（M_n）は1万であった。

[0093]（合成例2：プレポリマー（A2）の合成）

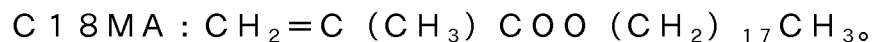
DMAc（492 g）溶剤中で、ペンタフルオロスチレン（22 g）と1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（33 g）とを炭酸ナトリウム（51 g）の存在下に、60℃で24時間反応させた後、続けてPFB（40 g）をDMAc（360 g）に溶かした溶液を添加し、さらに60℃で17時間反応させることでプレポリマー（A2）を合成した。得られたプレポリマー（A2）のDMAc溶液を塩酸水溶液（3.5質量％水溶液）に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状のプレポリマー（A2）の750 gを得た。プレポリマー（A2）の数平均分子量（M_n）は1万であった。

[0094]（合成例3：プレポリマー（A3）の合成）

DMAc（6.2 kg）溶剤中で、PFB（650 g）と1,3,5-トリヒドロキシベンゼン（120 g）とを炭酸カリウム（570 g）の存在下に、40℃で6時間反応させた後、続けて4-アセトキシスチレン（200 g）を48質量％水酸化カリウム水溶液（530 g）の存在下に反応させてプレポリマー（A3）を合成した。得られたプレポリマー（A3）のDMAc溶液を塩酸水溶液（3.5質量％水溶液）に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状のプレポリマー（A3）を800 g得た。プレポリマー（A3）の数平均分子量（M_n）は1万であった。

[0095]〔化合物（C-1）および化合物（F-1）の合成〕

（炭素数が6～24のアルキル基（R_n）を有する単量体（c1m））



（フルオロアルキル基（C_f）を有する単量体〕

C6FMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 。

(水酸基を有する単量体 (c 4 m))

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート。

(イソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物 (c 2 c))

AOI : 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート。

MOI : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート。

(連鎖移動剤)

DSH : n-ドデシルメルカプタン。

(重合開始剤)

V-65 : 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、製品名 : V-65)。

V-70 : 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、製品名 : V-70)。

(触媒)

DBTDL : ジブチル錫ジラウレート。

(重合禁止剤)

BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール。

[0096] (合成例4 : 化合物 (C-1) の合成)

メチルエチルケトン (27.6 g) 溶剤中で、C18MA (8.0 g) と HEMA (3.1 g) とを DSH (0.68 g) および V-65 (0.094 g) の存在下に、50℃で24時間反応させた後、70℃で2時間反応させた。

続いて、AOI (3.3 g)、DBTDL (0.013 g) と BHT (0.17 g) とを、40℃で24時間反応させて共重合体である化合物 (C-1) を合成した。得られた化合物 (C-1) のメチルエチルケトン溶液をメタノールに投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状の化合物 (C-1) の11 gを得た。化合物 (C-1) の数平均分子量 (M_n) は8,000であった。

[0097] (合成例5：化合物(F-1)の合成)：比較例

アセトン(555g)溶剤中で、C6FMA(120g)とHEMA(120g)とをDSH(16g)およびV-70(3.6g)の存在下に、40℃で18時間反応させて重合体4の溶液を得た。得られた重合体4のアセトン溶液を水に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状の重合体1を230g得た。

続いて、アセトン(100g)溶剤中で、重合体1(100g)、MOI(60g)、DBTDL(0.4g)とBHT(3.0g)とを、30℃で18時間反応させて共重合体である化合物(F-1)を合成した。得られた化合物(F-1)のアセトン溶液を水に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状のフッ素を含有する化合物(F-1)の155gを得た。化合物(F-1)におけるフッ素含有量は23質量%、数平均分子量(Mn)は4,500であった。

[0098] [塗布用組成物]

(化合物(B))

M408：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(数平均分子量(Mn)：466)。

A9300-1CL：ε-カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート(新中村化学工業社製「ε-カプロラクトン変性トリスー(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート」、数平均分子量(Mn)：537)。

ATMPT：トリメチロールプロパントリアクリレート(数平均分子量(Mn)：296)。

ADCP：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(数平均分子量(Mn)：304)。

[0099] (熱重合開始剤(D1))

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル。

BPO：過酸化ベンゾイル。

(光重合開始剤 (D2))

OXE01: 1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(*o*-ベンゾイルオキシム)]。

OXE02: エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9*H*-カルバゾール-3-イル]-, 1-(*o*-アセチルオキシム)。

[0100] (溶剤)

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

[0101] [例1~6: 熱硬化]

例1~5は実施例、例6は比較例である。

表1に示す配合割合で各成分を室温で混合し、塗布用組成物を得た。

得られた塗布用組成物を、ガラス基材上に毎分1,000回転で30秒間スピンコートし、ホットプレートで加熱した(プリベーク)。加熱条件は150℃、2分間とした。続いて、オーブンにより、150℃で10分間加熱(キュア工程)して、膜厚1μmの硬化膜を得た。得られた硬化膜について、接触角および比誘電率の測定と、塗布性の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0102] [例7~12: 光硬化]

例7~11は実施例、例12は比較例である。

表2に示す配合割合で各成分を室温で混合し、塗布用組成物を得た。

得られた塗布用組成物を、ガラス基材上に毎分1,000回転で30秒間スピンコートし、ホットプレートで加熱した(プリベーク)。加熱条件は60℃、90秒間とした。次いで、照射エネルギーが200mJ/cm²の露光を行った。露光は、紫外線露光装置(SUSS社製、製品名: MA-6)を用い、高圧水銀灯を光源として照射した。なお未露光部分については、金属箔またはマスクを用いて基材の1/3の面積を遮光した。

続いてホットプレートにより、120℃で2分間加熱した(露光後ベーク)。次に、PGMEAを用いて20秒パドル現像を行った後、毎分2,000回転で30秒間のスピンドライした。続いてホットプレートにより、10

0℃で5分間加熱（キュア工程）して、膜厚1 μm の硬化膜を得た。得られた硬化膜について、接触角および比誘電率の測定と、塗布性の評価を行った。その結果を表2に示す。

[0103] [表1]

			例					
			1	2	3	4	5	6
配合割合 (質量部)	プレポリマー (A)	(A1)	80					
		(A2)		80				
		(A3)			80	60	60	60
	化合物 (B)	M408	20	20	20	40		40
		A9300 -1CL					30	
		ATMPT					10	
	化合物 (C)	(C-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	化合物(F-1)							0.5
	熱重合開始剤 (D1)	AIBN	8		8			
		BPO		7		7	7	7
	溶剤	PGMEA	250	250	250	250	250	250
評価	水接触角(°)		95	95	95	95	95	97
	PGMEA接触角(°)		<10	<10	<10	<10	<10	55
	比誘電率		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	塗布性		○	○	○	○	○	×

[0104] [表2]

			例					
			7	8	9	10	11	12
配合割合 (質量部)	プレポリマー (A)	(A1)	80					
		(A2)		80				
		(A3)			80	60	60	60
	化合物 (B)	ADCP	20	20	20	40		40
		ATMPT					40	
	化合物 (C)	(C-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	化合物(F-1)							0.5
	光重合開始剤 (D2)	OXE01	10			10	10	10
		OXE02		10	10			
	溶剤	PGMEA	250	250	250	250	250	250
評価	水接触角(°)		95	95	95	95	95	97
	PGMEA接触角(°)		<10	<10	<10	<10	<10	55
	比誘電率		2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	塗布性		○	○	○	○	○	×

[0105] 表1および2の結果に示されるように、例1～5および例7～11で形成された硬化膜は、いずれも、水接触角が95°と撥水性が高いにも関わらず、PGMEA接触角が10°未満であり、硬化膜の表面は、撥水性と親油性

とを有していた。このように親油性を有しているため、硬化膜上に塗布性評価用液を良好に塗布でき、塗布性に優れていた。また、比誘電率が低く、十分な絶縁性も有していた。

一方、例6および例12で形成された硬化膜は、化合物(C-1)に代えてフッ素を含有する化合物(F-1)を用いて形成されたために、PGMEA接触角が高く撥油性であった。そのため、硬化膜は塗布性評価用液をはじいてしまい、硬化膜上に塗膜を形成できなかった。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の硬化性組成物の硬化膜は、半導体素子やその他の各種電子素子等における電氣的絶縁、化学的ないし物理的保護、表面の非付着性等の機能を有する機能膜として用いられる。具体的には、例えば、酸化物半導体の絶縁膜、フレキシブルデバイス用層間絶縁膜、フレキシブルデバイスの保護膜、有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜、酸化物薄膜トランジスタのゲート絶縁膜、キャパシタ絶縁膜、メモリトランジスタのゲート絶縁膜、半導体のパッシベーション、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層、再配線用絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜、カラーフィルタ用保護膜、半導体素子等の樹脂ポスト、カラーフィルタ等の隔壁等が挙げられる。特に有機薄膜トランジスタ等の素子の絶縁膜として好適であり、本発明の硬化性組成物はそのような機能膜を製造するための材料として使用される。

なお、2012年8月31日に出願された日本特許出願2012-192116号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0107] 1 基材
2 ゲート電極
3 ゲート絶縁膜
4 有機半導体層

5 ソース電極

6 ドレイン電極

請求の範囲

- [請求項1] 架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）と、
- 2つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が140～3,000の化合物（B）と、
- 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基と、架橋性官能基とを有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が3,000を超え50,000以下の化合物（C）と、
- ラジカル重合開始剤（D）と、
- を含有することを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）が、芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物と、フェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール系化合物と、架橋性官能基と脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基とを含有する芳香族化合物とを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られる、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーある、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 化合物（B）が、多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートである、請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記化合物（C）が、下記単位（c1）および下記単位（c2）を有する共重合体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- 単位（c1）：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基を有し、フッ素原子および架橋性官能基を有しない単位。
- 単位（c2）：架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない単位。
- [請求項5] 前記単位（c1）が、下式（c1m-1）で表される単量体の重合

により形成された単位である、請求項4に記載の硬化性組成物。



X：水素原子またはメチル基。

R_n：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基。

- [請求項6] 前記プレポリマー（A）、前記化合物（B）および前記化合物（C）における架橋性官能基が、それぞれ独立に、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、エチニル基および（メタ）アクリロイル（オキシ）基からなる群から選ばれる架橋性官能基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 前記プレポリマー（A）と前記化合物（B）との合計（100質量％）中、前記化合物（B）を10～80質量％含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] 前記ラジカル重合開始剤（D）が、熱重合開始剤（D1）または光重合開始剤（D2）である、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] 前記プレポリマー（A）と前記化合物（B）との合計（100質量部）に対して、前記化合物（C）を0.1～20質量部含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物と溶剤とを含むことを特徴とする塗布用組成物。
- [請求項11] 基材上に、請求項10に記載の塗布用組成物の膜を形成した後、1回以上の加熱工程を含む工程により硬化性組成物を熱硬化または光硬化させて硬化膜を製造する方法であって、前記加熱工程における加熱温度がすべて250℃以下である、硬化膜の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化膜を有する基材。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化膜を有す

る半導体素子。

[請求項14] 前記硬化膜を機能膜として有する有機薄膜トランジスタである、請求項13に記載の半導体素子。

[請求項15] 前記機能膜がゲート絶縁膜である、請求項14に記載の半導体素子。
。